

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-100810

(43)公開日 平成6年(1994)4月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
B 41 J 2/01				
B 41 M 5/00	E	9221-2H		
C 09 D 11/02	P T S	7415-4 J		
		8306-2C	B 41 J 3/04	101 Y
			審査請求 未請求 請求項の数 5(全 14 頁)	

(21)出願番号 特願平4-251586

(22)出願日 平成4年(1992)9月21日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 柏崎 昭夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 菅 純子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 殿垣 雅彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

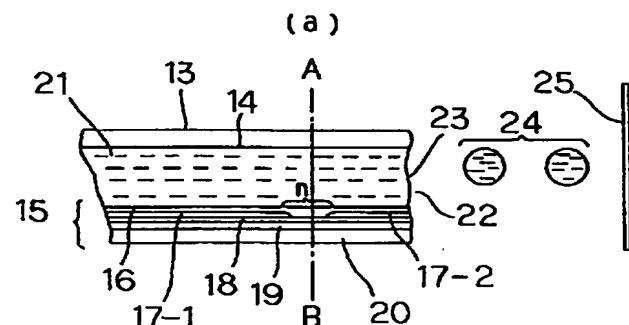
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性顔料インク及びこれを用いたインクジェット記録方法並びにインクジェット記録装置

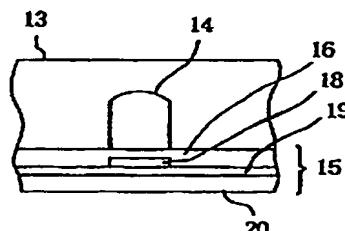
(57)【要約】

【目的】 印字物の堅牢性に優れ擦過性の問題もなく、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことができ、長期保存安定性に優れたインクジェット記録用水性顔料インク及びこれを用いるインクジェット記録方法並びにインクジェット記録装置を提供する。

【構成】 インクジェット記録用水性顔料インクの水溶性樹脂が、親水性部と疎水性部とからなるグラフト共重合体で、両者の重量比が20:80~80:20の範囲であり、又、共重合体の数平均分子量が1000乃至10000の範囲、重量平均分子量が1500乃至2000の範囲の高分子化合物を含有する水性顔料インク、及び該インクを用いるインクジェット記録方法並びにインクジェット記録装置が提供される。



(b)



(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 領料、水溶性樹脂、親水性有機溶剤及び水を含有して成るインクジェット記録用の水性顔料インクにおいて、該水溶性樹脂が、(1) (メタ)アクリル酸、マレイン酸及び(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類から成る群より選ばれる単量体を80モル%以上含有する親水性の重合連鎖部分と、スチレン類及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル類から成る群より選ばれる単量体を80モル%以上含有する疎水性の重合連鎖部分とから成るグラフト共重合体であつて、

(2) 該共重合体の親水性の重合連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分の重量比率が20:80乃至80:20の範囲であり、且つ、(3) 該共重合体の数平均分子量が1000乃至10000の範囲であり、又、重量平均分子量が1500乃至20000の範囲である高分子化合物であることを特徴とするインクジェット記録用水性顔料インクの水溶性樹脂。

【請求項2】 前記水性顔料インクが、請求項1記載の水溶性樹脂を含有して成ることを特徴とするインクジェット記録用の水性顔料インク。

【請求項3】 インクを記録液とするインクジェット記録法において、該記録液として、請求項2記載の水性顔料インクを用い、且つ、該記録液に記録信号に応じた熱エネルギーを付与して微細孔から液滴として記録液を吐出させて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項4】 インクを記録液とし、インクジェット記録法により記録を行うインクジェット記録装置において、該記録液として、請求項2記載の水性顔料インクを用いることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項5】 インクを記録液とし、インクジェット記録法により記録を行うインクジェット記録装置において、該インクジェット記録法が、請求項3記載のインクジェット記録方法であることを特徴とするインクジェット記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、顔料分散用の水溶性樹脂、該樹脂を含有して成る水性顔料インク、及びインクジェットプリンタに好適に用いられる記録液に関し、更に該記録液を用い、記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によって記録液を飛翔させて記録紙に記録を行うインクジェット記録方法、並びにインクジェット記録装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

(文具用水性顔料インク) 本発明は、新規な水溶性樹脂から成る水性顔料インク及びこれを用いたインクジェット記録方法並びにインクジェット記録装置に関するが、一般的には、水性顔料インクは、耐水性の良い筆記具イ

ンクとして從来広く実用されている。文具用の水性顔料インクの実用化には、筆記具内の分散安定性、流出性、ペン先でのインクの固化防止、ボールペンのボールの摩耗防止等が主要な技術課題であった。

【0003】 水性顔料インクの実用化のため、分散安定性、ペン先でのインクの固化防止、ボールペンのボールの摩耗防止を検討している例として、特開昭58-80368号、同61-200182号、同61-247774号、同61-272278号、同62-568号、同62-101671号、同62-101672号、特開平1-249869号、同1-249869号及び同1-301760号等の各号公報が挙げられる。

【0004】 (プリンタ用水性顔料インク) これら諸課題が克服され、その関連商品が開発されるに従って、水性顔料インクをプリンタに応用する試みも進められている。然しながら、從来の文房具用水性顔料インクをインクジェットプリンタ等の記録装置に搭載して使用する場合には、種々の新しい問題が存在し、それらの解決法として近年かなりの提案が為されている。

【0005】 水性顔料インクを用いたインクジェット用インクとしては、特定の水溶性溶剤と高分子分散剤を用いた顔料インクが、特開昭56-147859号及び同56-147860号等の各号公報に開示されている。又、特開平4-57859号及び同4-57860号等の各号公報には、顔料と染料を併用したインクの例が提案されている。

【0006】 インクジェット記録装置に水性顔料インクを搭載する際に要求される課題は、

(1) 記録装置内におけるインク物性の高い安定性があること

(2) 吐出の原理に従って安定した液滴形成能と周波数応答性があること

(3) ノズルの表面においてインクが乾燥し難く、又仮に乾燥が起こって増粘してもノズル表面を清浄にする回復性を有すること等である。

【0007】 上記の(1)は文具用水性顔料インクと共に通の課題ではあるが、要求されるレベルは高く且つ接触する部品の種類も多いので困難な課題である。(2)は特に熱エネルギーの作用によって記録液を飛翔させて記録を行う方式のインクジェット記録装置に使用した場合には、インクにパルスを印加するとその熱により薄膜抵抗体上に堆積物ができ、インクの発泡が不完全で液滴の吐出が印加パルスに応答できないで、不吐出が発生してしまうという特別の困難さがある。從来の文具用インクではこれらの性能を満足していないために、上記のような種々の不都合が必然的に発生する。(3)はインクジェット装置に適用する場合の共通した課題である。

【0008】 インクジェット記録装置の記録ヘッドにおいては、吐出口の周囲の表面の物性は、吐出口より記録液を常時安定して吐出させる上で極めて重要である。即

(3)

3

ち、記録ヘッドの使用時に吐出口の外回り表面に記録液が回り込んで、吐出口周辺の一部にでも液溜りが発生すると、記録液が吐出口から吐出される際、その飛翔方向が正規の方向（所定方向）から離脱するようになり、良好な記録を行うのは困難となる。

【0009】又、更には吐出口の周囲の全周が記録液の膜で覆われると、いわゆるスプラッシュ現象が生じて、記録液の飛散が起こり、安定した記録を行うのは極めて困難となる。或いは又、吐出口を覆う液溜りが大きくなると、記録ヘッドの液滴吐出が不可能にすらなる。

【0010】このような欠点を解決するために、吐出口を囲む外表面をシリコーン樹脂或はフッソ樹脂等で処理して撥水又は撥油性にすることが、その解決法として提案されている。例えば、特開昭6-31642に記載されているように、弗素系の重合体及び特定の重合硬化性のモノマー及び／又はオリゴマーを主体とする重合硬化性被覆膜形成組成物の硬化膜で被覆する方法等が多数報告されている。

【0011】然しながら、従来の水性顔料インクを用いて、長期の印字耐久試験を行った場合、上記のように吐出口周辺部を撥液処理しても、吐出口周辺部への水性顔料インクの液溜りの発生がみられた。このような問題は、水性染料インクでは発生していない。これらの種々の吐出性能上の問題の要因を解析した結果、界面活性剤としての分散剤高分子の構造が重要な要因であることが判明した。

【0012】従来から提案されている記録装置用の水性顔料インクに用いられる分散剤は種々あるが、そのような例としては、特開昭56-147863号、同56-147868号、同56-157470号、同61-200182号、同60-223074号、同60-223075号及び特開平4-18461号等の各号公報に開示されている物質を挙げることができる。

【0013】上記の従来技術に開示されている分散剤高分子は、少なくとも高分子界面活性剤としての性質を有すると考えられる。然しながら、これらの物質を使用するのみでは、上記の種々の課題の解決は不可能であることが判明した。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】その原因是、従来技術に開示されている分散剤高分子が、水性印刷インクや水性塗料に用いられてきたと同様の、疎水性のモノマーと親水性或いはアルカリ可溶性のモノマーを、ランダム共重合した高分子化合物にすぎない点にある。又それらの分子量も比較的高いものであった。然しその記録液を実際の製品の記録装置に搭載して使うには、まだ種々の問題点のあることが明らかとなった。

【0015】本発明は、これらの問題点を解消し、長期保存安定性に優れ、同時に駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことが可能で、しかもヘッド先端におけるインクの固化を解消したインクジェット用記録液を提供することが可能となる。

(3)

4

ド先端におけるインクの固化の防止を実現したインクジェット記録用の水性顔料インク及びこれを用いたインクジェット記録方法並びにインクジェット記録装置の提供を目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段及び作用】高分子界面活性剤としての分散剤の役割は、表面にあまり官能基をもたず、溶解性が低いために、結晶状態或いは非晶質状態の粒子としての顔料粒子を、微粒子化しつつ水性媒体との界面張力を低下させて、凝集することのない安定な状態を作り出すことにある。

【0017】安定化の作用には、界面電気化学的な作用（ゼータ電位による電気的反発）と立体的な作用（粒子の接近に対する熱力学的安定化）の両方があると言われる。何れの理由であれ、疎水性の顔料粒子側には疎水性の高分子セグメントが吸着し、一方、水性媒体と接触する粒子の外側は、解離したカルボキシル基アニオンの層が取り囲んでいる状態が理想的なものと考えられている。

【0018】内側の疎水性セグメントとしては、表面積が大きく活性な顔料粒子表面に吸着し易い分子間引力が必要であり、又、形態的な馴染みは必要であるが運動性は必要なく、芳香核、多核芳香核をもつ有機顔料、或いはカーボンブラックへのアンカーとしてスチレン誘導体、アクリル酸エステル類等が適している。

【0019】一方外側のセグメントとしては、親水性であって、電気的斥力を与えるアクリル酸及び／又は水酸基含有モノマー等が適している。又、粒子同志の凝集を防ぐために、親水性のセグメントとしては、媒体溶媒に溶解し易い運動性（自由度）があるのが望ましい。然しながら従来技術の分散剤のように、これらのモノマーが相互にランダムに連鎖中に存在していると、それぞれの機能が逆にマイナスの作用を持つてしまう。安定性を損なう本質的な原因は、第1には、ここにあると考えられる。

【0020】ノズルの表面における乾燥防止、撥水性表面との非付着性、媒体への再溶解性等の機能も、粒子表面の親水性、イオン的な帯電、再溶解に向かうセグメントの自由度等によって有効に作用すると考えられる。

【0021】即ち、本発明による下記の具体的手段を講じることにより、上記の種々の問題点を解決し、長期保存安定性に優れ、同時に駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことが可能で、更には、ヘッド先端におけるインクの固化を解消したインクジェット用記録液を提供することが可能となる。

【0022】本発明は、顔料、水溶性樹脂、親水性有機溶剤及び水を含有して成るインクジェット記録用の水性顔料インクにおいて、該水溶性樹脂が、（1）（メタ）アクリル酸、マレイン酸及び（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類から成る群より選ばれる単量体

50

(4)

5

を80モル%以上含有する親水性の重合連鎖部分と、スチレン類及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル類から成る群より選ばれる単量体を80モル%以上含有する疎水性の重合連鎖部分とからなるグラフト共重合体であって、(2)該共重合体の親水性の重合連鎖部分と、疎水性の重合連鎖部分の重量比率が20:80乃至80:20の範囲であり、且つ、(3)該共重合体の数平均分子量が1000乃至10000の範囲であり、又、重量平均分子量が1500乃至20000の範囲である高分子化合物であることを特徴とするインクジェット記録用水性顔料インクの水溶性樹脂である。

【0023】更に、本発明は、前記水性顔料インクが該水溶性樹脂を含有して成るものであって、かかる記録液を用い、該記録液に対して記録信号に応じた吐出エネルギーを付与することにより、微細孔から液滴として記録液を吐出させて記録を行うことを特徴とする、インクジェット記録方法、並びにインクジェット記録装置である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0024】(グラフト共重合体の合成) 本発明のグラフト共重合体を合成するには、分散剤として比較的低分子量で、且つ極性モノマーを側鎖に導入する場合があることから、マクロモノマー法或いはイオン重合法を用いる。グラフト共重合法としては、マクロモノマー法、イオン重合法、連鎖移動法、放射線によって高分子に活性点を作り異種モノマーを重合する方法、テレキーリックな官能基をもつプレポリマーを結合する方法等が従来から知られている。

【0025】然しながら、本発明のように界面活性能が高く、低分子量の重合体を合成するには、マクロモノマー法が最適である。その理由は、特に顔料分散に用い、顔料表面への吸着能に優れ、且つ水性媒体中への安定した分散を可能にするには、疎水性と親水性の重合連鎖部分の重合度と連結の仕方が構造的にコントロールし得る必要があるからである。

【0026】マクロモノマーを合成する方法は、Kawakami等の総説(化学37巻8号、1982年)等に種々の手法が記載されているが、以下、本発明の共重合体を合成する3種の方法について説明する。尚、重合法はこれらに限られるものではない。

【0027】(疎水性マクロモノマーの合成) スチレン類及び/又は(メタ)アクリルエステル類を、チオグリコール酸を連鎖移動剤として、又アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として、溶液重合し、末端に連鎖移動剤の切片のカルボキシル基を有するオリゴマーを得る。

【0028】次いで、このオリゴマーに、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有のアクリルモノマーを、4級化アルキルアンモニウム塩を触媒に用いて反応させ、過剰のグリシジル基含有モノマーを精製除去し、末端がビニル化されたオリゴマーとする。この

6

ような連鎖移動剤を用いたグラフト共重合体の製造方法は、J. Oil Color Chem. Tech., 34, 342 (1971) (F. A. Waite) 等によつて開示されている。

【0029】(親水性モノマーからなるマクロモノマーの合成) 親水性モノマーを直接リビングアニオン重合することは出来ないので、予め親水性基をエステル化、アルキルエーテル化、シリルエーテル化等によって保護し、しかる後にリビング重合を行う。即ち、水酸基含有のモノマーの場合、トリメチルシリルクロライドを反応させて、トリメチルシリルエーテル化する。生成したモノマーを、-78°C、THF中でナトリウムナフタレン、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、1,1-ビス(トリメチルシリキシ)-2-メチルプロパン等の通常のアニオン開始剤によって重合させ、リビングオリゴマーを得る。

【0030】得られたオリゴマーに対して、(メタ)アクリル酸クロライド等のハロゲン化ビニルモノマーと反応させるか、或いはアルキレンオキシドと反応させた後、ハロゲン化ビニルモノマーと反応させることによつて、末端がビニル化されたオリゴマーとする。次いで弱酸性の条件で加水分解の脱保護基処理を行い、水酸基を側鎖にもつたマクロモノマーを得る。

【0031】カルボキシル基の場合にはアルキルエステル化、アルキルシリルエステル化、オキサゾリン環化等の保護方法を取る。例えば、メタクリル酸の場合には、トリメチルシリルメタクリレートとし、以下、同様に重合、脱保護基処理を行い、カルボキシル基を側鎖にもつたマクロモノマーを得る。

【0032】(親水性基含有マクロモノマーの合成) 4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸等のカルボキシル基含有重合開始剤を用い、水系溶剤の存在下に親水性モノマーを重合することによって、末端にカルボキシル基をもつオリゴマーが得られる。これにグリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリル-2-メチルグリシジルエーテル等を反応させることによつて、末端にビニル基を有するマクロモノマーを得る。

【0033】本発明に用いられる(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のモノ(メタ)アクリル酸エステル類、及びエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ビスフェノールA、等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸モノエステル等が挙げられる。

【0034】カルボキシル基含有モノマーとしては、例

(5)

7

えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等の不飽和酸及び、コハク酸、フタル酸等の飽和2塩基酸と、グリシジル(メタ)アクリレートとの反応物が用いられる。

【0035】本発明に用いられる疎水性モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類、及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル類が挙げられる。

【0036】(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-エチルブチル(メタ)アクリレート、3-メチルブチル(メタ)アクリレート、1,3-ジメチルブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、3-ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、2-エトキシブチルアクリレート、3-エトキシブチルアクリレート、3-エトキシブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート等が挙げられる。

【0037】ハーフエステル化に用いられるアルコール成分としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールが、又任意に用いられるモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0038】以上のようにして、親水性マクロモノマー、或いは疎水性マクロモノマーを合成することが可能である。更に、このようにして合成されたマクロモノマーは、上記に列挙したような任意の親水性モノマー、疎水性モノマーと開始剤の存在下に、ラジカル共重合することにより、本発明において目的とするグラフト共重合体を合成することができる。

【0039】即ち、親水性マクロモノマーと前記した疎水性モノマーとのランダム共重合によって、幹が疎水性で枝が親水性のグラフトポリマーが得られ、又、疎水性マクロモノマーと前記した親水性モノマーとのランダム共重合によって、幹が親水性で枝が疎水性のグラフトポリマーが得られる。又、これらマクロモノマーにおいては、末端二重結合の反応性が低いのではないかという懸念があるが、対応する低分子モデルと同等の反応性をもっていることが判明している(高分子、31, 988(1982))。

【0040】このようにして合成されたグラフト共重合体は、本発明における水性顔料インクの分散剤として好

8

適に用いられる。この場合、このグラフト共重合体の親水性の重合鎖部分と、疎水性の重合鎖部分の重量比率が、20:80から80:20の範囲であり、且つ重合体の数平均分子量が、1000から10000の範囲、又、重量平均分子量が、1500から20000の範囲であることが好ましく、本発明の効果を充分に發揮することが可能となる。

【0041】これらの樹脂は、水に可溶或いは塩基を溶解させた水溶液に可溶である。アルカリ可溶型の樹脂を用いた場合の方が、分散液の低粘度化が可能で、分散も容易であるという利点があつて好ましい。更に、pH6以下で凝集を開始する樹脂が印字濃度の向上には特に好ましい。然しながら、勿論これに限られるものではない。尚、前記水溶性樹脂は、記録液全量に対して0.1から5重量%の範囲で含有されることが好ましい。

【0042】本発明で使用するインクに含有される顔料の量は、重量比で1~20重量%、好ましくは、2~12重量%の範囲である。本発明で使用する顔料は、上記性能を満足するものならば何のようなものでも使用可能であるが、黒インクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒子径が1.5から4.0 μm、BET法による比表面積が5.0から30.0 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が4.0から15.0 ml/100 g、揮発分が0.5から1.0%、pHが2~9の範囲の値を有するものが好ましい。

【0043】例えば、NO. 2300, NO. 900, MCF88, NO. 33, NO. 40, NO. 45, NO. 52, MA7, MA8, NO. 2200B(以上三菱化成製)、RAVEN1255(コロンビア製)、REGAL400R, REGAL330R, REGAL60R, MOGUL L(以上キャボット製)、Color Black FW1, Color Black FW18, Color Black S170, Color Black S150, Printex 35, Printex U(以上デグッサ製)等の市販品を使用することができる。

【0044】又、イエローインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 16, C. I. Pigment Yellow 83、マゼンタインクとして使用される顔料としては、C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48(Ca), C. I. Pigment Red 48(Mn), C. I. Pigment Red 57(Ca), C. I. Pigment Red 112,

50

(6)

9

C. I. Pigment Red 122 等が挙げられる。

【0045】又、シアンインクとして使用される顔料としては、C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 16, C. I. Pigment Blue 22, C. I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue 6 等が挙げられるが、これらに限られるものではない。又、本発明のために新たに製造されたものでも使用可能である。

【0046】本発明の記録液は、好ましくは記録液全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが、前記グラフト共重合体からなる水溶性樹脂である分散剤の溶解性を向上させ、一層の長期保存性に優れた記録液とすることができるので望ましい。但し、この場合、インクジエット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくはpH値を7~10の範囲とするのが望ましい。

【0047】又、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、及び有機酸や鉛酸が使用でき、上記のような、顔料及び水溶性樹脂は水溶性媒体中に分散又は溶解される。

【0048】本発明の記録液において好適に使用される水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般的の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが望ましい。

【0049】又、その他、併用しうる任意の溶剤成分として、水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケタルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレンジリコール、ポリプロピレンジリコール等のポリアルキレンジリコール類；エチレンジリコール、プロピレンジリコール、ブチレンジリコール、トリエチレンジリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレンジリコール、ジエチレンジリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレンジリコール類；グリセリン；エチレンジリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレンジリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレンジリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキル

10

エーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0050】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0051】更に、吐出の安定性を得るためにエタノール、或いは、イソプロピルアルコールを1%以上添加することが効果的である。これらの溶剤を添加することによって、記録液の薄膜抵抗体上での発泡を、より安定して行うことができるからと考えられる。

【0052】本発明の記録液中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には記録液全重量の3~50重量%の範囲であり、好ましくは、3~40重量%の範囲であり、又、使用する水は記録液全重量の10~90重量%、好ましくは30~80重量%の範囲である。又、本発明の記録液は、上記の成分のほかに必要に応じて所望の物性値を有する記録液とするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を添加することができ、更に、市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【0053】例えば界面活性剤として使用できるのは、インクに対して保存安定性等に悪影響を及ぼさないものであれば限られるものではなく、例えば、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレンジリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は、2種以上を適宜選択して使用できる。

【0054】その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01から5重量%が望ましい。この際、記録液の表面張力が30dyn/cm以上になるよう活性剤の添加量を決定することが望ましい。

【0055】本発明のインクの調製方法としては、はじめに、本発明による分散樹脂、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、下記の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に本発明において使用される化合物、上記で列挙したような成分を加え、攪拌して記録液とする。又、アルカリ可溶型樹脂を使用する場合、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要である。

【0056】更に、顔料を含む水溶液を分散処理する前に、プレミキシングを30分間以上行なうことが効果的である。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への吸着を促進するものである。

【0057】アルカリ可溶型樹脂を使用した場合の分散

(7)

11

液に添加される塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等のアミン類、或いは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましい。

【0058】一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでも良いが、例えば、ボールミル、ロールミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル、コボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

【0059】本発明において、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする、粉碎メディアの充填率を大きくする、又処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級する等々の手法が用いられるが、これらの手法の組合せでもよい。

【0060】本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に応じた熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。

【0061】又、特に本発明において、記録ヘッドはそのノズル表面が撥インク処理されていないともよいが、処理されていることがより望ましく、効果的である。撥インク処理されていない場合は、染料系のインクにおいても吐出口周辺部の液溜りの発生が著しいが、特に本発明によるインクを用いる場合には、撥インク処理を施したヘッドについて効果的である。この撥インク方法としては、特に限られるものではないが、例えば、シリコンオイル、含弗素低分子及び高分子化合物等で、ヘッド表面を処理することが挙げられる。

【0062】このような撥インク剤の具体例（商品名）として、KP-801（信越シリコン製）、ディフェンサ（大日本インキ製）、CTX-105、805（旭硝子製）、テフロンAF（デュポン製）等多数のものが用いられる。又その処理方法については、例えば、特開昭64-31642号公報等に開示される公知の方法で行うことができる。

【0063】本発明のインクジェット記録装置における主要部であるヘッドの構成例を図1(a)、図1(b)及び図2に示す。ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミクス、又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）と接着して得られる。

【0064】発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成ってい

12

る。インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで到達しており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0065】いま、電極17-1、17-2に電気信号が加えられると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり被記録体25に向かって飛翔する。

10 【0066】図2に、図1(a)に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1(a)に示したものと同様な発熱ヘッド28を接着して作られている。尚、図1(a)はインク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図1(b)は図1(a)のA-B線での切断面である。

【0067】図3に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図3において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となりカンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。

【0068】62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出面と当接し、キャッピングを行う構成を具備する。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド移動経路中に突出した形態で保持される。

【0069】上記のブレード61、キャップ62及び吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵やほこり等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。

【0070】キャリッジ66は、ガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部は、モータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0071】51は、被記録材を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。このような構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

(8)

13

【0072】上記構成において、記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中へ突出するように移動する。

【0073】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上記した記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に、所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0074】図4は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容した、インクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能にできる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

【0075】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記のようなヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図5に示すようにそれらが一体になったものも好適に用いられる。

【0076】図5において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含浸させたインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが、複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。このインクジェットカートリッジ70は、図3で示す記録ヘッド65に代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

【0077】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明の詳細を記すが、本発明がこれらのみに限定されるものではない。尚、文中の部の表示は特に指定のない限り重量基準を意味する。

実施例1

(マクロモノマーM1の合成) 斯チレン80部とエチルアクリレート20部を用いて、メチルセロソルブと、キシレンの混合媒体中、重合温度76°CにてN<sub>2</sub>気流下に滴下しながら、アゾビスイソブチロニトリルと、チオグリコール酸を用いラジカル連鎖移動重合を行った。得ら

14

れたオリゴマー溶液を還流条件下130°Cにて脱水し、グリシルメタクリレート10部、ハイドロキノン0.01部、N,N-ジメチルドデシルアミン0.05部を加えて90°Cで5時間反応させた。

【0078】次いで過剰のグリシルメタクリレートを沈殿精製にて除去し、末端がビニル化されたマクロモノマーM1を得た。このマクロモノマーM1の数平均分子量は1800、重量平均分子量は4100であった。

【0079】(グラフト共重合体C1の合成) 次にこのマクロモノマーM1を固形分として55部、アクリル酸30部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部を用い、メチルセロソルブと、キシレンの混合溶媒中にて、N<sub>2</sub>気流下にアゾビスイソブチロニトリルを触媒に用いて、70°Cにて8時間反応を行いラジカル共重合を行った。反応溶液から未反応のマクロモノマーとモノマーを沈殿精製にて除去した。得られたグラフトコポリマーC1の数平均分子量は9000、重量平均分子量は13000であった。

【0080】(顔料分散液P1の調製)

20	グラフトコポリマーC1	1.5部
	モノエタノールアミン	1部
	イオン交換水	76.5部
	ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70°Cに加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MCF88三聚化成製)15部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	サンドグライナー(五十嵐機械製)
-----	------------------

粉碎メディア	ジルコニウムビーズ(1mm径)
--------	-----------------

粉碎メディアの充填率	50%(体積)
------------	---------

粉碎時間	3時間
------	-----

更に遠心分離処理(12000RPM, 20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液P1とした。

【0081】(インクI1の調製)

分散液P1	30部	
グリセリン	2部	
40	ジエチレングリコール	1.5部
	N-メチルピロリドン	5部
	イソプロピルアルコール	3部
	イオン交換水	4.5部

上記成分を混合し、pHをモノエタノールアミンで8~10になるよう調整した。このように調整したインクを、撥水剤サイトップ(商品名、旭硝子製)でノズル表面(フェイス面)を処理した、記録信号に応じた熱エネルギーを付与することによりインクを吐出させる、オーデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置を用いて試験を行った。

(9)

15

## 【0082】実施例2

(マクロモノマーM2の合成) 2-ヒドロキシエチルアクリレートに、クロルトリメチルシランを反応させて、トリメチルシリルエーテル化エチルアクリレートを得て、水洗、乾燥する。次いで、これをTHFに溶解し、N<sub>2</sub>気流下、-78℃にてナトリウムナフタレンを開始剤として4時間アニオン重合を行う。

【0083】得られたリビングオリゴマーに対して、エチレンオキシドを反応させ、次いでアクリル酸クロライドと反応させることによって、末端をビニル化する。次いで、酢酸酸性(pH4.5)にて加水分解処理を行い、トリメチルシリル基を除去する。得られたポリ2-ヒドロキシエチルアクリレート(マクロモノマーM2)の数平均分子量は3000、重量平均分子量は4500であった。

【0084】(グラフト共重合体C2の合成) 上記マクロモノマーM2を固形分として40部、メタクリル酸15部、スチレン30部、n-ブチルアクリレート15部を用い、メチルセロソルブと、トルエンの混合溶媒中にて、N<sub>2</sub>気流下、アゾビスイソブチロニトリルを触媒として、80℃にて7時間反応を行った。反応溶液から未反応のマクロモノマーとモノマーを沈殿精製にて除去した。得られたグラフトコポリマーC2の数平均分子量は8800、重量平均分子量は14500であった。

## 【0085】(顔料分散液P2の調製)

グラフトコポリマーC2	3部
アミノメチルプロパノール	2部
イオン交換水	78部
ジエチレングリコール	5部
上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させた。この溶液にカーボンブラック(MCF88三菱化成製)12部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。	
分散機 製)	パールミル(アシザワ
粉碎メディア 径)	ガラスピース(1mm
粉碎メディアの充填率	50%(体積)
吐出速度	100ml/min.

更に遠心分離処理(12000RPM, 20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液P2とした。

## 【0086】(記録液インクI2の調製)

分散液P2	25部
グリセリン	8部
エチレングリコール	5部
エタノール	5部
デモールP(花王製)	0.05部
イオン交換水	56.95部
上記成分を混合し、pHが8~10になるように、アミ	

16

ノメチルプロパノールで調整した。このように調製したインクを、撥水剤サイトップ(商品名、旭硝子製)でノズル表面(フェイス面)を処理した、記録信号に応じた熱エネルギーを付与することによりインクを吐出させる、オンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置を用いて試験を行った。

## 【0087】実施例3

(マクロモノマーM3の合成) 2-ヒドロキシエチルアクリレート30部、ブレンマーPE200(商品名、下記)70部、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸10部、メタノール80部、エチルセロソルブ120部からなる溶液を、N<sub>2</sub>気流下で、80℃のメタノール40部、ジエチレングリコール260部からなる溶液中に、5時間で滴下し、更に4時間反応を続けた後、還流温度が140~150℃になるまで溶媒を除去した。

【0088】この溶液にグリシジルメタアクリレート10部、ハイドロキノン0.02部、N,N-ジメチルドデシルアミン0.15部を加え、140℃で4時間反応を行い、ビニル基末端のマクロモノマーのジエチレングリコール/メチルセロソルブ溶液を得た。この溶液中のマクロモノマーM3の数平均分子量は3000、重量平均分子量は7300であった。尚、上記のブレンマーPE200は、



の式で表わされる(n=4)日東化学(株)の製品である。

【0089】(グラフト共重合体C3の合成) 上記マクロモノマーM3を固形分として40部、スチレン35部、エチルアクリレート30部、トルエン40部、メチルセロソルブ60部、アゾビスイソブチロニトリル0.3部からなる溶液をN<sub>2</sub>気流下で、80℃で10時間重合反応を行った。得られたグラフトコポリマーC3は、数平均分子量9600、重量平均分子量は12500であった。

## 【0090】(顔料分散液P3の調製)

グラフトコポリマーC3	1.5部
イオン交換水	77.5部
エチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させた。この溶液に新たに試作されたカーボンブラックS170(商品名、デグサ製)15部、イソプロピルアルコール1部を加え、60分間プレミキシングを行なった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	サンドグラインダー(五 十嵐機械製)
粉碎メディア	ジルコニアビーズ (0.5mm径)
粉碎メディアの充填率	70%(体積)
粉碎時間	10時間

(10)

17

更に遠心分離処理(12000RPM, 20分間)を行い、粗大粒子を除去して分散液P3とした。

【0091】(インクI3の調製)

分散液P3	30部
グリセリン	12部
ジエチレングリコール	15部
2-ピロリドン	5部
イソプロピルアルコール	3部
サーフィノール61(川研ファインケミカル製)	0.1部
イオン交換水	34.9部

上記成分を混合し、pHをモノエタノールアミンで8~10になるように調整した。このように調製したインクを、撥水剤ディフェンサ(商品名、大日本インキ化学製)でノズル表面(フェイス面)を処理した、記録信号に応じた熱エネルギーを付与することによりインクを吐出させる、オンドマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置を用いて試験を行った。

【0092】実施例4

(マクロモノマーM4の合成) 実施例1の合成法と同様にして、n-ブチルアクリレート40部、 $\alpha$ -メチルスチレン60部を用いて、疎水性マクロモノマーM4を得た。

【0093】(グラフト共重合体C4の合成) 上記マクロモノマーM4を60部、無水マレイン酸40部を用い、トルエン中で、実施例1と同様の条件で、溶液重合を行った。重合終了後、n-プロパノールを加えて60℃で3時間反応させることによって、無水マレイン酸基をn-プロパノールのハーフエステル化した。このようにして、グラフトコポリマーC4を得た。得られたグラフトコポリマーC4の数平均分子量は12000、重量平均分子量は19200であった。

【0094】(顔料分散液P4及びインクI4の調製) 実施例1の顔料分散液の調製及びインクの調製において、分散樹脂を上記で合成したグラフトコポリマーC4に変更した以外は、実施例1と全く同様にして顔料分散液P4の調製、並びにインクI4の調製、及び印字試験を行った。

【0095】実施例5

(マクロモノマーM5の合成) メチルメタクリレート20部、ブレンマーPE350(商品名、下記)を80部用いた他は、実施例3と同様にしてマクロモノマーM5を合成した。尚、ブレンマーPE350はポリエチレングリコールモノメタクリレート(日本油脂製)である。

【0096】(グラフト共重合体C5の合成) 上記マクロモノマーM5を60部、2-エトキシエチルメタクリレート20部、メチルメタクリレート20部を用いて、実施例3と同様の方法で溶液重合を行った。得られたグラフトコポリマーC5の数平均分子量は8500、重量

18

平均分子量は13800であった。

【0097】(顔料分散液P5及びインクI5の調製) 実施例2の顔料分散液の調製及びインクの調製において、分散樹脂を上記のグラフトコポリマーC5に変更した以外は、実施例2と全く同様にして顔料分散液P5の調製、並びにインクI5の調製、及び印字試験を行った。

【0098】実施例6

(マクロモノマーM6の合成) 実施例1で得られたもの(M1)をそのまま用いた。

【0099】(グラフト共重合体C6の合成) 実施例1で得られた疎水性マクロモノマーM1を80部、メタクリル酸20部を用いて実施例1と同様にしてラジカル共重合を行った。得られたグラフトコポリマーC6の数平均分子量は6500、重量平均分子量は11200であった。

(顔料分散液P6及びインクI6の調製) 実施例1の顔料分散液の調製及びインクの調製において、分散樹脂を上記のグラフトコポリマーC6に変更した以外は、実施

10 例1と全く同様にして顔料分散液P6の調製、並びにインクI6の調製、及び印字試験を行った。

【0100】実施例7

(マクロモノマーM7の合成) 実施例3で得られたもの(M3)をそのまま用いた。

【0101】(グラフト共重合体C7の合成) 実施例3で得られたマクロモノマーM3を80部、スチレン20部を用い、実施例3と同様にして共重合を行った。得られたグラフトコポリマーC7の数平均分子量は4600、重量平均分子量は9700であった。

20 30 【0102】(顔料分散液P7及びインクI7の調製) 実施例3の顔料分散液の調製及びインクの調製において、分散樹脂を上記のグラフトコポリマーC7に変更した以外は実施例3と全く同様にして顔料分散液P7の調製、並びにインクI7の調製、及び印字試験を行った。

【0103】比較例1

実施例1において分散樹脂を、スチレン-アクリル酸ブチルランダム共重合体(試作品、酸価116、重量平均分子量3700):C1'に変更し、他は全く実施例1と同様にして顔料分散液P1'並びにインクI1'を調製し、印字試験を行った。

【0104】比較例2

実施例2において分散樹脂を、スチレン-マレイン酸ランダム共重合体SMAレジン1440(商品名、ARC O Chem. Co. 製、酸価175、重量平均分子量2500):C2'に変更し、他は全く実施例2と同様にして顔料分散液P2'並びにインクI2'を調製し、印字試験を行った。

【0105】比較例3

実施例3において分散樹脂を、縮合ナフタレンスルホン酸ソーダ塩ローマD(商品名、サンノブコ製、重量平均

50

(11)

19

分子量1800) : C3'に変更し、他は全く実施例3と同様にして顔料分散液P3'並びにインクI3'を調製し、印字試験を行った。

【0106】(評価試験1:印字濃度) 上記のインクジエット記録装置を用いて、キヤノンNP-DRYコピーユ用紙に印字を行い、印字物の印字濃度をマクベス濃度計(TR918)で測定した。

【0107】(評価試験2:印字ヨレ) 上記のインクジエット記録装置を用いて、連続印字を行い、印字ヨレが何枚目で発生したかの枚数目をチェックした。

【0108】(評価試験3:インク不吐出) 上記のインクジエット記録装置を用いて、連続印字を行い、インクの不吐出が何枚目で発生したかの枚数目をチェックした。

【0109】(評価試験4:液溜り) 上記のインクジエット記録装置を用いて、10枚連続印字を行い、記録ヘッドのフェイス面を顕微鏡により観察し、液溜りが発生しているものを×、発生しておらずフェイス面が初期状

20

態に近いものを○とした。

【0110】(評価試験5:耐光性、耐水性) 上記の印字物を水道水に5分間浸漬し、試験前後の印字濃度を測定し、印字濃度残存率を計算し、印字物の耐水性とした。更に、上記の印字物をアトラスフェードメーターで200時間照射し、試験前後の印字濃度を測定し、印字濃度残存率を計算し、印字物の耐光性とした。

【0111】(評価試験6:擦過性) 上記の印字物を印字5分後、ベタ部分を指で擦り、記録液が指に付着しないものを○、僅かに付着するものを△、明かに付着するものを×とした。

【0112】(評価試験7:保存安定性) 上記水性顔料インクをガラス容器に密閉し、60℃で6ヶ月間保存した後、顔料粒子の凝集又は増粘が発生したものを×、発生しなかったものを○とした。これらの評価試験1~7の結果を表1にまとめて示す。

【0113】

【表1】

(12)

21

22

使用グラフト 共重合体	評価試験1 印字濃度	評価試験2 印字ヨレ発生枚数	評価試験3 不吐出発生枚数	フェイス面接触 耐光性	評価試験4 耐光性		評価試験5 耐水性		評価試験6 擦過性		評価試験7 保存安定性	
					耐光性 (%)	耐水性 (%)	耐光性 (%)	耐水性 (%)	擦過性	保存安定性		
実施例1 C1	1.32	100枚未発生せず	100枚未発生せず	○	100	99	○	○	○	○		
実施例2 C2	1.34	100枚未発生せず	100枚未発生せず	○	98	100	○	○	○	○		
実施例3 C3	1.33	100枚未発生せず	100枚未発生せず	○	100	100	○	○	○	○		
実施例4 C4	1.31	100枚未発生せず	100枚未発生せず	○	99	99	○	○	○	○		
実施例5 C5	1.3	100枚未発生せず	100枚未発生せず	○	100	97	○	○	○	○		
実施例6 C6	1.31	100枚未発生せず	100枚未発生せず	○	100	99	○	○	○	○		
実施例7 C7	1.32	100枚未発生せず	100枚未発生せず	○	98	100	○	○	○	○		
比較例1 C1'	1.32	100枚目で発生	25枚目で発生	×	97	98	×	×	×	×		
比較例2 C2'	1.29	75枚目で発生	20枚目で発生	×	95	94	×	×	×	×		
比較例3 C3'	1.24	50枚目で発生	15枚目で発生	×	91	96	△	×	△	×		

## 【0114】

【発明の効果】本発明のインク及びインクジェット記録法並びにインクジェット記録装置によれば、インクジェットプリンタを用いて記録を行う場合に、長時間放置してもヘッド先端のインクが固化せず、実用的な保存安定性を有し、駆動条件の変動や長時間の使用にも安定して吐出が可能な、信頼性に優れ、印字物の耐光性・耐水性等の堅牢性にも優れた、とりわけ擦過性の問題もない。

極めて有用な効果が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はヘッドの一例を示す模式断面図、(b)はヘッドの一例を示す模式立面図(A-B切断面)。

【図2】マルチヘッドの一例を示す模式外観図。

【図3】インクジェット記録装置の一例を示す模式外観図。

(13)

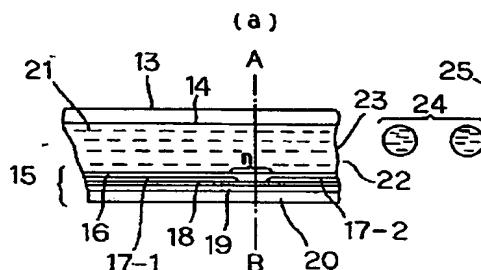
23

【図4】インクカートリッジの一例を示す模式断面図。  
 【図5】インクカートリッジとヘッドを一体化した構成の一例を示す模式外観図。

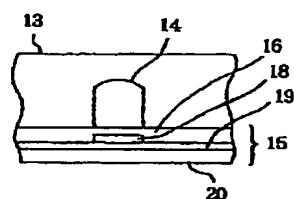
## 【符号の説明】

1 3	ヘッド	4 0	インク袋
1 4	インク溝	4 2	ゴム栓
1 5	発熱ヘッド	4 4	インク吸収体
1 6	保護膜	4 5	インクカートリッジ
1 7 - 1, 1 7 - 2	アルミニウム電極	5 1	給紙部
1 8	発熱抵抗体層	5 2	送紙ローラ
1 9	蓄熱層	5 3	排紙ローラ
2 0	基板	6 1	ブレード
2 1	インク	6 2	キャップ
2 2	吐出オリフィス	6 3	インク吸収体
2 3	メニスカス	6 4	吐出回復部
2 4	記録小滴	6 5	記録ヘッド
2 5	被記録体	6 6	キャリッジ
2 6	マルチ溝	6 7	ガイド
2 7	ガラス板	6 8	モーター
2 8	発熱ヘッド	6 9	ベルト
		7 0	インクジェットカートリッジ
		7 1	ヘッド部
		7 2	大気連通口
		20	

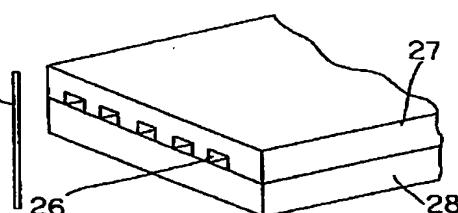
【図1】



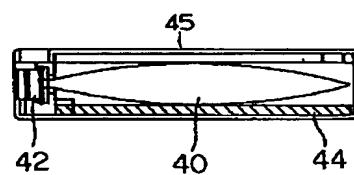
(b)



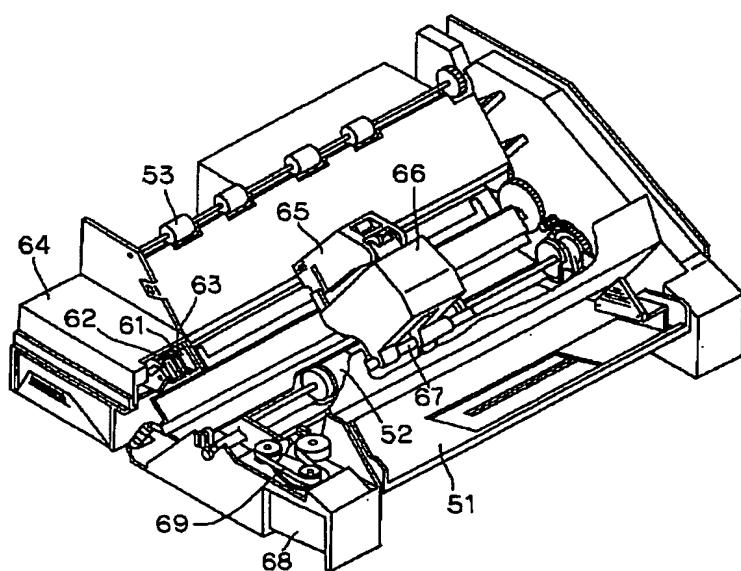
【図2】



【図4】

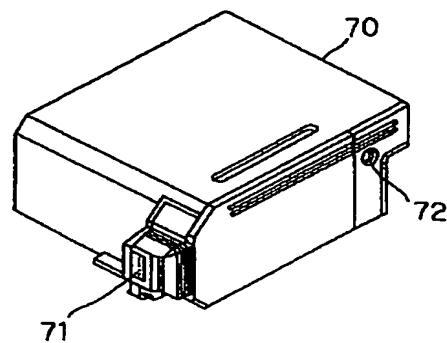


【図3】



(14)

【図5】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 高出 文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 城田 衣

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内